

## Gelling agent for cosmetics and pharmaceuticals - comprising a chitosan and an alkyl or hydroxy-alkyl alginate

Patent Number : **FR2699545**

International patents classification : C08L-005/04 A61K-007/48 A61K-009/10 C08L-005:08

**Abstract :**

FR2699545 A Gelling agents comprising at least one chitosan and at least one partial alkyl or hydroxy alkyl alginate pref. where the hydroxy alkyl group is derived from propylene glycol in which the esterification level is at least 70%, are new. The chitosan is prep'd. by deacetylation of natural chitin, 50% and preferably 80-100% deacetylation being effected. The chitosan may be substituted by carboxymethyl, carboxybutyl, or succinyl groups. USE - Thickeners and stabilisers for cosmetics and pharmaceuticals. They give clear gels having good physico-chemical properties, and are largely biodegradable. The gels are used to encapsulate a polar substance e.g. fatty acids, triglycerides, vegetable oils, cholesterol esters, essential oils, perfumes, hectorites, laponites, modified silica, polar porous particles, pigments or polar charges, living animal or vegetable cells, microorganisms, biotechnological tissue or biomass, vesicles, wax dispersions, polar fatty bodies and/or lamellar phases. (Dwg 0/0)

**• Publication data :**

Patent Family : FR2699545 A1 19940624 DW1994-28 C08L-005/04 13p \* AP: 1992FR-0015301 19921218

Priority n° : 1992FR-0015301 19921218

Covered countries : 1

Publications count : 1

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (OREA ) L'OREAL SA

Inventor(s) : BOELLE A; KAUFFMANN M; PECILE I

**• Accession codes :**

Accession N° : 1994-227162 [28]

Sec. Acc. n° CPI : C1994-103998

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: A10-E A10-E09 A12-V01 A12-V04 A12-W05 B04-C02D B04-C02E3 B12-M03 B12-M06 D06-H D08-B11

Derwent Classes : A11 A96 B07 D21

**• Update codes :**

Basic update code : 1994-28

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 699 545

(21) N° d' enregistrement national :

92 15301

(51) Int Cl<sup>5</sup> : C 08 L 5/04, A 61 K 9/10, 7/48(C 08 L 5/04, 5/08)

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 18.12.92.

(71) Demandeur(s) : Société Anonyme dite: L'OREAL —  
FR.

(30) Priorité :

(72) Inventeur(s) : Kauffmann Myriam, Boelle Anne et  
Pécile Isabelle.

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 24.06.94 Bulletin 94/25.

(73) Titulaire(s) :

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du  
présent fascicule.

(74) Mandataire : Cabinet Nony & Cie.

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(54) Agent gélifiant résultant de l'association d'un chitosane et d'un alginate d'alkyle ou d'hydroxyalkyle et son utilisation dans la préparation de compositions cosmétiques et pharmaceutiques.

(57) Agent gélifiant pour des compositions cosmétiques et pharmaceutiques.

L'agent gélifiant résulte de l'association d'un chitosane et d'un alginate d'alkyle ou d'hydroxyalkyle, ce dernier ayant un taux d'estérification supérieur à 70%.

L'agent gélifiant permet d'obtenir un gel aqueux ayant des caractéristiques très satisfaisantes et à partir duquel on peut encapsuler des substances hydrophobes polaires dans une membrane constituée de l'agent gélifiant.

FR 2 699 545 - A1



La présente invention concerne un agent gélifiant destiné à être utilisé notamment dans les domaines cosmétique et pharmaceutique.

La présente invention a plus particulièrement pour objet un agent gélifiant résultant de l'association d'un chitosane et d'un ester partiel d'alkyle ou d'hydroxyalkyle de l'acide 5 alginique, qui sera défini ci-après par mesure de simplification par l'expression "alginate d'alkyle ou d'hydroxyalkyle".

Les chitosanes sont des polymères cationiques résultant de la désacétylation de la chitine naturelle et les alginates non modifiés sont des polysaccharides anioniques naturels.

Il est connu d'utiliser dans les domaines cosmétique et alimentaire des polymères 10 ioniques ou non ioniques pour former des gels ou pour former des émulsions ou suspensions lorsqu'ils sont utilisés comme agents épaississants et stabilisants. Ces polymères peuvent être d'origine synthétique, hémisynthétique ou naturelle.

Parmi les agents gélifiants d'origine naturelle, on connaît les celluloses ou ses 15 dérivés, les alginates non modifiés, les gommes naturelles et les protéines telles que la gélatine et les collagènes.

Si ces agents gélifiants présentent l'avantage d'être biodégradables, ils n'apportent toutefois pas toujours aux compositions épaissies les propriétés rhéologiques de prise et d'étalement et de stabilisation souhaitées.

En outre, même à des taux relativement élevés, ils ne permettent pas d'obtenir une 20 viscosité suffisante et l'élévation de leur concentration conduit à des propriétés rhéologiques rédhibitoires tout au moins sur le plan cosmétique et sur le plan de l'agrément d'utilisation.

C'est pourquoi on a tenté de remplacer ou modifier les agents gélifiants naturels pour ainsi améliorer leurs propriétés.

Parmi les agents gélifiants synthétiques, on connaît les polymères carboxyvinyliques 25 réticulés vendus par la Société Goodrich sous la dénomination de "Carbopol".

L'utilisation de "Carbopol" seul pour former un gel conduit à un produit possédant de bonnes propriétés rhéologiques, à savoir de prise et d'étalement mais se révèle toutefois inconfortable une fois étalé sur la peau.

D'autres polymères synthétiques ayant notamment des propriétés émulsionnantes 30 dans des compositions topiques sont ceux décrits dans la demande de brevet européen n°268.164. Il s'agit de polymères acryliques modifiés qui présentent toutefois l'inconvénient de donner dans certains cas des produits collants.

En outre, et ceci de manière générale, les polymères synthétiques ne sont pas biodégradables.

35 Il a maintenant été découvert de façon inattendue et surprenante qu'on pouvait pallier ces inconvénients par l'emploi d'un agent gélifiant résultant de l'association d'un chitosane et d'un alginate d'alkyle ou d'hydroxyalkyle ayant un taux d'estérification déterminé.

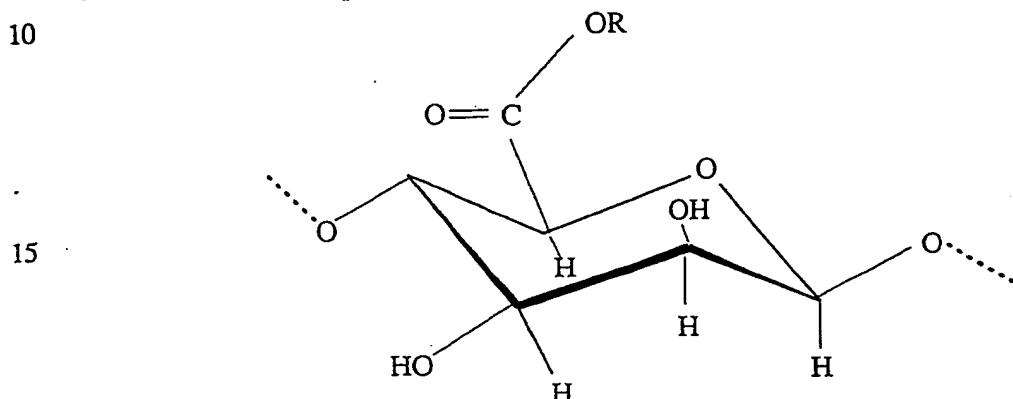
La présente invention a donc pour objet un agent gélifiant caractérisé par le fait qu'il

résulte de l'association d'au moins un chitosane et d'au moins un alginate d'alkyle ou d'hydroxyalkyle, ce dernier ayant un taux d'estérification supérieur à 70%.

En effet, cette association conduit en milieu aqueux à des gels qui sont limpides, d'aspect plaisant, ayant de bonnes propriétés physico-chimiques et sont en grande partie biodégradables.

5 L'agent gélifiant selon l'invention permet notamment d'obtenir un gel souple, diluable, pouvant s'étaler et se prêtant bien à une application topique.

10 Les alginates partiels d'alkyle ou d'hydroxyalkyle utilisables selon l'invention sont constitués de motifs répétitifs de formule :



15 motifs dans lesquels :

20 R est soit un atome d'hydrogène soit un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, les motifs dans lesquels R est un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> constituant au moins 70%, de préférence de 70 à 95%, et tout particulièrement 80 à 90% de l'ensemble des motifs.

25 L'emploi d'alginates d'alkyle ou d'hydroxyalkyle ayant un taux d'estérification inférieur à 70% ne permet pas d'obtenir de résultats satisfaisants, dans la mesure où l'on a observé des phénomènes de précipitation irréversible.

30 Comme alginate d'alkyle ou d'hydroxyalkyle tel que défini ci-dessus particulièrement approprié selon l'invention, on citera celui vendu par la Société Kelco sous la dénomination "Kelcoloid O" qui est un alginate de propylène glycol ayant un taux d'estérification de 80 à 86%.

35 Les chitosanes utilisés selon l'invention proviennent de la chitine naturelle qui est désacétylée, le taux de désacétylation étant supérieur à 50% et de préférence supérieur ou égal à 80%. Un taux de désacétylation élevé a pour effet d'augmenter la solubilité du chitosane dans l'eau.

40 Comme ceci est connu, la chitine naturelle est un homopolymère de N-acétylglucosamine et il faut que par désacétylation l'on puisse créer un nombre suffisant de sites aminés libres pour qu'une réaction ou une interaction avec l'alginate d'alkyle ou d'hydroxyalkyle ait lieu.

Les chitosanes utilisés selon l'invention peuvent être non-substitués ou substitués

par exemple par un groupe carboxyméthyle, carboxybutyle, succinyle ou hydroxypropyle.

Ces dérivés de chitosane peuvent être également utilisés à condition qu'ils présentent un nombre suffisant de sites aminés libres susceptibles de réagir avec l'alginate d'alkyle et d'hydroxyalkyle.

5 Parmi les chitosanes non substitués utilisables selon l'invention, on citera ceux vendus par la Société Aber Technologies sous les dénominations de Kitan brut dont le taux de désacétylation est > à 97% (viscosité = 700mPa.s (700cps)), Kitan brut dont le taux de désacétylation est > à 90% (viscosité = 30mPa.s (30cps)), Kitan brut dont le taux de désacétylation est > à 90% (viscosité = 100mPa.s (100cps)), et Kitan brut dont le taux de 10 désacétylation est > à 90% (viscosité = 1000mPa.s (1000cps)) ; par la Société Ajinomoto sous la dénomination "Partially desacetylated chitin PC100" ; par la Société Protan sous la dénomination "Seacure 243,443" ; par la Société Siber-Hegner sous la dénomination "Chitosan pure grade" ; par la Société Allied Colloids sous la dénomination "Chitosan DPX 4447" ; par la Société Ikeda sous la dénomination "Flonac C" ; par la Société Atomergic sous les 15 dénominations "Chitosan FHV" et "Chitosan FMV" ; par la Société SPCI sous la dénomination "Chitosan".

Parmi les chitosanes substitués utilisables selon l'invention, on citera les suivants : l'hydroxypropylchitosane vendu sous les dénominations de "HPCH Powder" par la Société Ichimaru Pharcos et de "Cositin" par la Société Cosnaderm, le N-carboxyméthylchitosane 20 vendu sous la dénomination de "Chitoglycan" par la Société Les Stéarineries Dubois et le succinylchitosane vendu sous la dénomination de "Mexomere PAD" par la Société Chimex.

Selon l'invention le rapport en poids chitosane/ester partiel d'acide alginique est compris entre 0,25 et 4,0, de préférence entre 0,33 et 1,0, le rapport particulièrement préféré étant d'environ 0,4.

25 La présente invention a également pour objet un procédé pour la préparation d'un gel à partir de l'agent gélifiant défini ci-dessus. Ce procédé est caractérisé par le mélange dans les proportions indiquées ci-dessus d'une solution aqueuse d'alginate d'alkyle ou d'hydroxyalkyle avec une solution aqueuse de chitosane.

30 De préférence, la solution de chitosane est acidifiée à un pH compris entre environ 4 et 5, par exemple à l'aide d'acide acétique ou d'acide lactique.

La viscosité du gel peut être contrôlée sachant qu'une augmentation de la concentration de l'association chitosane/alginate d'alkyle ou d'hydroxyalkyle, a pour effet d'accroître la viscosité.

35 De manière générale, on effectue le procédé selon l'invention par mélange des deux solutions et ensuite on agite de façon modérée, de préférence sous vide si on veut éviter l'inclusion d'air. On obtient ainsi un gel concentré dont le poids (sec) du chitosane et de l'alginate d'alkyle ou d'hydroxyalkyle pris ensemble peut être compris entre 0,1 et 10%, de préférence d'environ 1% du poids du gel.

On peut toutefois également obtenir ce gel sous une forme encore moins concentrée

si cela convient mieux à l'usage envisagé.

On peut utiliser le gel ainsi obtenu tel quel ou après dilution dans la préparation de diverses compositions.

5 L'invention a donc également pour objet des compositions épaissies à l'aide de l'agent gélifiant tel que défini ci-dessus.

On peut par exemple préparer, à partir du gel aqueux mentionné ci-dessus des dispersions huile-dans-l'eau réalisées en dispersant une phase huileuse apolaire dans le gel par agitation vive pour obtenir une microdispersion ou bien par agitation plus lente pour obtenir une macrodispersion, l'agent gélifiant selon l'invention permettant de se passer de tout agent 10 émulsionnant.

Le gel peut éventuellement être dilué au préalable à l'aide d'eau ou par toute solution aqueuse ou hydrophile.

15 Dans de telles compositions, l'association du chitosane et de l'alginate d'alkyle ou d'hydroxyalkyle peut être présente en une proportion égale ou supérieure à 0,005%, de préférence comprise entre 0,01 et 1% et tout particulièrement entre 0,03 et 0,45% en poids par rapport au poids total de la composition.

Dans la préparation de ces compositions, on peut utiliser comme phase huileuse apolaire des huiles végétales, des huiles animales et des huiles synthétiques.

20 Parmi les huiles végétales ou animales, modifiées ou non, on peut citer par exemple le squalane.

Parmi les huiles minérales, on peut citer par exemple l'huile de vaseline.

25 Parmi les huiles synthétiques, on peut citer les isoparaffines telles que l'isohexadécane, les huiles de silicones, les huiles perfluorées et les huiles de silicone fluorée.

Selon l'invention, on peut ajouter aux gels ou aux dispersions tout autre additif cosmétique ou pharmaceutique classique.

30 On peut ajouter par exemple les additifs suivants : conservateurs, colorants, anti-oxydants, filtres solaires, principes actifs extraits de plantes, pigments, charges, poudres, systèmes vésiculaires ou particulaires, huiles, cires, esters émollients, polyols, alcools, oligo-éléments, vitamines, parfums, etc...

35 Si les additifs sont hydrosolubles ils se trouvent à l'état dissous dans la phase aqueuse.

Si les additifs sont liposolubles ils peuvent être soit dispersés dans le milieu aqueux soit dissous dans la phase huileuse. Si les additifs sont ni solubles dans la phase aqueuse ni dans la phase huileuse, comme par exemple certains solides, ils se trouvent alors sous forme dispersée dans le milieu dans l'une ou l'autre des deux phases ou dans les deux à la fois.

Outre les différents additifs énumérés ci-dessus, il a été constaté de manière inattendue que la dispersion de certaines substances dans le gel aqueux tel que défini ci-dessus, conduisait à l'encapsulation de celles-ci dans des membranes gélifiées.

En effet, on a découvert qu'une telle encapsulation intervenait de façon spontanée

lorsque les substances dispersées étaient de nature polaire, sous forme de liquide hydrophobe polaire ou de solide polaire. Cette encapsulation de substances polaires constitue donc un mode de réalisation particulièrement préféré de la présente invention.

5 Les capsules obtenues à partir des gels selon l'invention, présentent une membrane mince dont la formation est réversible et sont de taille millimétrique à microscopique.

10 Selon ce mode de réalisation, l'encapsulation intervient spontanément, suite à la dispersion (de préférence sous vide) de la substance polaire dans le gel, par un mécanisme de coacervation grâce à une désolvatation conduisant à une surconcentration locale de l'association chitosane/alginate d'alkyle ou d'hydroxyalkyle autour des particules de la substance polaire.

15 La formation des capsules est réversible dans la mesure où suite à une dilution du gel, ou à une modification du pH, les membranes des capsules peuvent se redissoudre.

20 L'isolation des particules est toutefois possible car le phénomène de redissolution fait preuve d'une cinétique très lente, le temps de redissolution étant de l'ordre de quelques heures à quelques jours.

25 Selon ce mode de réalisation de l'invention, les capsules à membranes gélifiées sont obtenues en suspension et peuvent être utilisées telles quelles, notamment dans la préparation d'une composition cosmétique ou pharmaceutique ou encore peuvent être séparées par dilution à l'eau du gel suivie par une lévigation ou centrifugation et introduites dans une composition cosmétique ou pharmaceutique.

30 L'encapsulation permet ainsi d'isoler des gouttelettes ou particules de substances polaires les unes des autres et du milieu aqueux.

35 Une telle encapsulation est donc tout particulièrement préconisée pour des substances dont on souhaite empêcher ou ralentir le contact avec la phase aqueuse externe ou des composants qu'elle contient.

40 Les capsules obtenues selon l'invention sont souples, leur paroi ou membrane est élastique et imperceptibles lors de l'application sur la peau, et peuvent éclater et libérer leur contenu à l'application.

45 Les capsules obtenues selon ce mode de réalisation de l'invention permettent de modifier les propriétés des substances incorporées notamment en ce qui concerne la stabilité, la perméabilité, le toucher cosmétique, les caractéristiques optiques, la tolérance, l'adhérence, la pénétration et la bio-disponibilité.

50 La vitesse de la réaction de coacervation dépend de la polarité de la substance polaire, plus celle-ci est importante, plus la réaction est rapide.

55 La coacervation est par ailleurs favorisée par un pH élevé dans la mesure où ceci est compatible avec le pH acide nécessaire à la solubilisation du chitosane lors de la préparation du gel aqueux.

60 Il est donc préférable d'augmenter légèrement le pH du gel, par exemple jusqu'à un pH de 4,5 à 5 avant d'introduire la substance polaire.

Il est donc possible de modifier la nature de la membrane en jouant sur le pH et sur la concentration de l'association du chitosane et de l'alginate d'alkyle ou d'hydroxyalkyle dans le gel aqueux. Une membrane épaisse est donc favorisée par un pH élevé et une augmentation de la concentration de l'association du chitosane et de l'alginate d'alkyle ou d'hydroxyalkyle.

5 Bien que ce mode de réalisation de l'invention permette d'encapsuler les substances polaires par contact direct de celles-ci avec le gel aqueux, il est également possible, si ceci est souhaité pour un but précis, d'effectuer l'encapsulation en utilisant une dispersion aqueuse des substances polaires.

10 Les substances polaires utilisées peuvent être soit liquides et hydrophobes, soit solides.

Dans le cas des liquides, le mot "polaire" a sa signification conventionnelle en ce sens que les substances hydrophobes polaires liquides comportent des molécules possédant un moment électrique.

15 Parmi les substances hydrophobes polaires liquides selon l'invention, on citera les suivantes :

- les acides gras, tels que l'acide laurique, l'acide oléique, et l'acide linoléique,
- les triglycérides d'acides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, tels que les mono-, di- et trilinoléates de glycérol,

20 - les huiles végétales, telles que l'huile de ricin, l'huile d'olive, l'huile de tournesol, l'huile de germe de blé, l'huile d'arachide, l'huile de pépins de raisin, l'huile de soja, l'huile de colza, l'huile de karité, l'huile de maïs, etc...  
- les esters de cholestérol, tels que ceux appelés cristaux liquides,  
- les huiles essentielles, telles que l'huile essentielle de lavande, de rose, de citron, ...  
- les parfums

25 Dans le cas des substances polaires solides, on entend par l'expression "polaire" que leur surface est polarisée par rapport au reste de la particule solide.

Parmi les substances polaires solides selon l'invention, on citera les suivantes :

- les hectorites, les laponites,
- les silices modifiées avec charges de surface telles que les aérosols,
- 30 - les particules poreuses polaires imprégnées de substances hydrophobes polaires liquides telles que celles indiquées ci-dessus,  
- les pigments ou charges enrobés de substances hydrophobes polaires liquides telles que celles indiquées ci-dessus,  
- les polymères polaires tels que les copolymères d'acide acrylique, d'acide méthacrylique et leurs esters comme les produits vendus sous la dénomination "Polytrap" par la Société Wickhen,
- 35 - les particules minérales polaires telles que les silicates,
- les cellules ou amas de cellules vivantes animales ou végétales telles que pollen, spermatozoïdes, îlots de Langherans,

- les microorganismes tels que les levures, les bactéries, les spores,  
- les amas tissulaires ou biomasses issus de la biotechnologie,  
- les vésicules telles que les liposomes, les niosomes, les nanosphères et les  
nanocapsules

5 - les dispersions de cires ou de corps gras polaires ou de phases lamellaires.

Les capsules à membranes gélifiées telles que définies ci-dessus ont de préférence une taille de particule comprise entre environ 0,01µm et 2mm.

10 On va maintenant donner à titre d'illustration plusieurs exemples de préparation de compositions selon l'invention à base de l'agent gélifiant constitué d'au moins un chitosane et d'au moins un alginate d'alkyle ou d'hydroxyalkyle ayant un taux d'estérification supérieur à 70%.

### EXEMPLES DE PREPARATIONS DE GELS AQUEUX

#### EXEMPLE 1

15 On prépare 50ml d'une solution aqueuse de chitosane fourni par Aber Technologie à un pH de 4 ajusté à l'aide d'une quantité suffisante d'acide acétique et à une concentration de 0,4% et on ajoute 50ml d'une solution aqueuse d'alginate de propylène glycol (Kelcoloid O) à une concentration de 0,6%. Après agitation on obtient un gel concentré à 1% de l'association 20 du chitosane et de l'alginate de propylène glycol dans un rapport de chitosane à l'alginate de propylène glycol de 0,67.

Ce gel a les propriétés suivantes :

Affinité pour l'eau et expansion en milieu aqueux. Il peut être utilisé tel quel comme capteur et rétenteur d'eau ou sous forme diluée comme agent humectant.

25

#### EXEMPLE 2

En suivant le même mode opératoire qu'à l'exemple 1, on a préparé un gel à 1% de l'association de chitosane et de l'alginate de propylène glycol mais dans un rapport de 0,43. Le gel a les propriétés suivantes :

30 Stabilisateur de dispersions aqueuses pouvant être utilisé comme matière première stabilisante pour des préparations cosmétiques du type émulsion H/E.

#### EXEMPLE 3

On prépare un gel concentré à 1% comme dans l'exemple 1 et on ajoute suffisamment d'eau pour atteindre une concentration de 0,3% en association de chitosane et d'alginate de propylène glycol. A 95g du gel ainsi obtenu on ajoute 5g de glycérine et une quantité suffisante de colorant bleu hydrosoluble et un conservateur.

Au repos, ce gel a une viscosité apparente élevée, alors qu'à l'étalement il est fluide, ce qui en facilite l'application.

40

Il peut être utilisé tel quel comme bain émollient ou lotion de rinçage.

EXEMPLE 4

On prépare un gel concentré à 1% selon l'exemple 1 et on ajoute suffisamment  
5 d'eau pour obtenir une concentration de 0,28% en association de chitosane et d'alginate de  
propylène glycol. A 96g du gel on ajoute 4g de glycérine et une quantité suffisante de  
conservateurs.

• Ce gel a des propriétés hydratantes.

Il peut être utilisé tel quel comme gel cosmétique hydratant corporel.

10

COMPOSITIONS SOUS FORME DE DISPERSION

EXEMPLE A : Formule cosmétique hydratante.

On prépare une phase grasse constituée de 50% en poids d'huile de vaseline et de  
15 50% en poids de squalane. 1g de cette phase grasse est ensuite dispersé finement par  
homogénéisation sous vide dans 99g du gel de l'exemple 3. On obtient un gel bleu  
particulièrement frais, hydratant et protecteur.

EXEMPLE B : Formule cosmétique adoucissante et matifiant

20 On ajoute 0,5g d'huile de silicone 300cps (= 300mPa.s) et une quantité suffisante de  
colorant rouge liposoluble à 98,5g du gel de l'exemple 4 et on homogénéise sous vide dans un  
mélangeur pour obtenir une dispersion fine.

On ajoute ensuite au mélangeur, 1g de poudre de nylon (Orgasol vendu par la  
Société Atochem) à vitesse lente et toujours sous vide, pour obtenir un gel rose adoucissant et  
25 matifiant.

COMPOSITIONS RENFERMANT DES CAPSULES

EXEMPLE C

30 Au gel obtenu à l'exemple 2, on introduit de l'eau jusqu'à une concentration en  
association de chitosane et d'alginate de propylène glycol de 0,25 % et on ajoute de l'acide  
lactique jusqu'à un pH de 4,6.

Séparément on prépare par mélange une phase hydrophobe polaire constituée de  
95% en poids de trioléine et 5% en poids d'huile essentielle de citron contenant en outre une  
35 quantité suffisante d'un antioxydant.

1g de cette phase hydrophobe est ensuite dispersée sous vide dans 99g du gel dilué  
par agitation planétaire à 100 tours/minute .

Le mélange est laissé au repos pendant 48 h à température ambiante. Après ce laps  
de temps, la formation des capsules est contrôlée au microscope.

40

Le gel contenant les capsules ainsi obtenues peut être utilisé tel quel sur la peau. Il possède des propriétés tonifiantes et parfumantes.

EXAMPLE D

5 En suivant le même mode opératoire que pour l'exemple C, 10g du gel obtenu à l'exemple 2 sont dilués à l'aide de 70g d'eau et on ajoute ensuite 20g de phospholipides en mélange hydroalcoolique vendus sous la dénomination de "Natipide II" par la Société Nattermann.

Les capsules sont formées après un délai de 12 heures.

10

EXAMPLE E

En suivant le même mode opératoire que pour l'exemple C, 20g du gel obtenu à l'exemple 2 sont diluées avec 78g d'eau et on ajoute ensuite 2g de cristaux liquides cholestériques contenant 0,3% de palmitate de vitamine A et 0,2% d'acétate de

15 DL- $\alpha$ -tocophérol.

Cette phase hydrophobe est dispersée sous vide pendant cinq minutes à 400 tours par minute. Le mélange est laissé au repos pendant 72 heures à température ambiante.

La formation des capsules est contrôlée au microscope.

Le gel, d'aspect laiteux, possède des propriétés hydratantes, lissantes et  
20 rafraîchissantes après application sur le visage ou le contour des yeux.

25

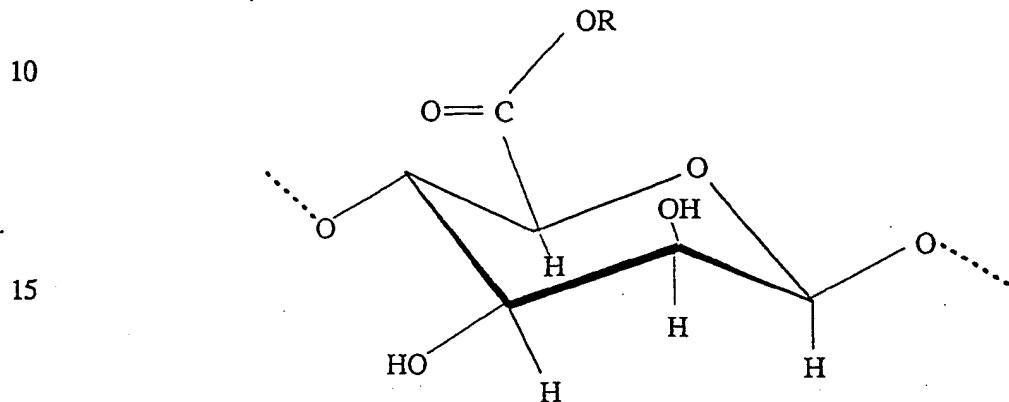
30

35

40

## REVENTICATIONS

1. Agent gélifiant caractérisé par le fait qu'il résulte de l'association d'au moins un chitosane et d'au moins un alginate partiel d'alkyle ou d'hydroxyalkyle, ce dernier ayant un taux d'estérification supérieur à 70%.
- 5 2. Agent gélifiant selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'alginate partiel d'alkyle ou d'hydroxyalkyle est constitué de motifs répétitifs de formule suivante :



motifs dans lesquels:

20 R est soit un atome d'hydrogène soit un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, les motifs dans lesquels R est un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> constituant au moins 70% de l'ensemble des motifs.

25 3. Agent gélifiant selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que l'alginate d'alkyle ou d'hydroxyalkyle a un taux d'estérification compris entre 70 et 95%, et de préférence entre 80 et 90%.

25 4. Agent gélifiant selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'alginate d'hydroxyalkyle est l'alginate de propylène glycol ayant un taux d'estérification de 80 à 86%.

30 5. Agent gélifiant selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le chitosane provient de la chitine naturelle désacétylée à un taux d'au moins 50% et de préférence compris entre 80 et 100%.

35 6. Agent gélifiant selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le chitosane est substitué par un groupe choisi parmi les groupes carboxyméthyle, carboxybutyle, hydroxypropyle et succinyle.

35 7. Agent gélifiant selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le rapport en poids du chitosane à l'alginate d'alkyle ou d'hydroxyalkyle est compris entre 0,25 et 4, de préférence entre 0,33 et 1,0.

40 8. Gel aqueux caractérisé par le fait qu'il est obtenu à l'aide de l'agent gélifiant selon l'une quelconque des revendications précédentes, en une proportion en poids comprise entre 0,1 et 10% par rapport au poids total du gel.

9. Gel aqueux selon la revendication 8, caractérisé par le fait qu'il renferme des capsules d'une substance polaire dont la membrane est constituée d'une surconcentration locale dudit agent gélifiant.

10. Gel aqueux selon la revendication 9, caractérisé par le fait que la substance polaire est choisie parmi les acides gras, les triglycérides, les huiles végétales, les esters de cholestérol, les huiles essentielles, les parfums, les hectorites, les laponites, les silices modifiées, les particules poreuses polaires, les pigments ou charges polaires, les polymères ou particules minérales polaires, les cellules ou amas de cellules vivantes animales ou végétales, les micro-organismes, les amas tissulaires ou biomasses issus de la biotechnologie, les vésicules, les dispersions de cires ou de corps gras polaires ou de phases lamellaires et les mélanges de ceux-ci.

11. Composition cosmétique ou pharmaceutique sous forme d'une dispersion, caractérisée par le fait qu'elle contient une phase grasse dispersée dans un gel aqueux obtenu à l'aide de l'agent gélifiant selon l'une quelconque des revendication 1 à 7.

12. Composition cosmétique ou pharmaceutique selon la revendication 11, caractérisée par le fait que l'agent gélifiant est présent en une proportion égale ou supérieure à 0,005%, de préférence comprise entre 0,01 et 1,0% et tout particulièrement entre 0,03 et 0,45% en poids par rapport au poids total de la composition.

20

25

30

35

40

## RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2699545

N° d'enregistrement  
nationalFR 9215301  
FA 479981

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 76 (C-809)21 Février 1991 & JP-A-23 00 109 ( SANKO SEIBUTSU KK ) 12 Décembre 1990 * abrégé * ---	1-12
A	EP-A-0 251 905 (FIDIA SPA) * page 8, ligne 1 - ligne 5; revendications 1-22 * ---	1-12
A	EP-A-0 312 208 (ETHICON INC) * revendications 1-10 * ---	1-12
A	WO-A-8 901 034 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF MICHIGAN) * page 5, ligne 13 - ligne 26; revendications 1-22 * ---	1-12
A	US-A-5 116 747 (M. MOO-YOUNG ET AL.) * revendications 1-23 * -----	1-12
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		A61K C08L
1		
		Date d'achèvement de la recherche
		16 AOUT 1993
		Examinateur
		SIATOU E.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général : divulgation non-écrite P : document intercalaire	T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**